

(54) Title of Invention:  
Method to Improve Physical Properties of Chitin Grains and/or Chitosan Grains

(21) Application No.: 327890 (1995)

(22) Application Date: November 24, 1995

(71) Applicant: 000002820  
Dainichi Seikau Color & Chemicals Manufacturing  
7-6 Nihonbashi Bakuraku-cho  
Chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor: Shinya Tsuchida  
Dainichi Seikau Color & Chemicals Manufacturing  
7-6 Nihonbashi Bakuraku-cho  
Chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor: Hiroshi Ise  
Dainichi Seikau Color & Chemicals Manufacturing  
7-6 Nihonbashi Bakuraku-cho  
Chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor: /./ Sannan  
Dainichi Seikau Color & Chemicals Manufacturing  
7-6 Nihonbashi Bakuraku-cho  
Chuo-ku, Tokyo

(74) Agent: Katsuhiro Yoshida, patent attorney (and 1 other)  
continued on last page

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) (KOKAI) Laid Open Japanese Patent Publication (A)

(11) Publication Number: HEISEI 9-143205 (1997)

(43) (KOKAI) Disclosure Date: June 3, 1997

(51) Int. Cl 6 CO8B 37/08

FI CO8B 37/08

Identification No.:

Patent Office File No.:

Requests for examination filed: No

Number of Claims:

6

Total number of pages:

5

#### DESCRIPTION

(54) Title of Invention:  
Method to Improve Physical Properties of Chitin Grains and/or Chitosan Grains

(57) Abstract

[Subject]

This invention proposes rounded chitin and/or chitosan grains of high bulk densities.

[Means to Resolve]

To chitin and/or chitosan grains with a bulk weight of less than 0.3, at least one kind of external force (pressure, impacting, cutting, or friction) is selected and added to their processing in a processing method to produce chitin and/or chitosan grains with a bulk weight of over 0.3

(2)

[Scope of Patent Claims]

[Claim 1] A processing method to produce chitin and/or chitosan grains with a bulk weight of less than 0.3 and the addition of at least one kind of external force (pressure, impacting, cutting, or friction) to produce chitin and/or chitosan grains with a bulk weight of over 0.3.

[Claim 2] A method to produce chitin and chitosan grains as stated in Claim 1 in which the external forces stated above are applied continuously in the process.

[Claim 3] A method to produce chitin and chitosan grains as stated in Claim 1 and Claim 2 in which one type of grain crushing device such as an impacter, disperser, mixer, or impact crusher or jet-type crusher is used in the process.

[Claim 4] A method to produce chitin and chitosan grains as stated in Claims 1 ~ 3 in which water and/or a water-soluble, organic solvent is added.

[Claim 5] A method to produce chitin and chitosan grains as stated in Claim 4 in which water and/or a water-soluble, organic solvent has chitin and/or chitosan grains with a weighted volume of 300%.

[Claim 6] A method to produce chitin and/or chitosan grains as stated in any of the Claims 1 ~ 5 in which the average grain diameter of the of the chitin and/or chitosan is under 500  $\mu\text{m}$ .

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industry] This invention concerns a method of processing chitin and/or chitosan grains. More specifically, it concerns a method to produce chitin and/or chitosan grains with a high bulk density and which are not produced of a threadball-shaped, rough construction.

[0002]

[Prior Art]

The raw material for chitin is crab, shrimp, mollusks and things with a high molecular content which can be procured in large amounts. Chitin is very adaptable to living tissue and is used for stitches in surgery and synthetic skin as well as an ingredient in foods. As a conductor, chitin has unusual properties including basicity, heat retaining properties, and its physiological properties so it can be used as a coagulant for marine processing technologies, an ingredient in cosmetics, for medical uses, and as an ingredient in foods.

[0003]

[Problems the Invention Seeks to resolve]

Chitin and/or chitosan (hereinafter "chitin/chitosan") in the field of ingredients for the food industry is mixed with oil and used as a filling in soft capsules for health food supplements. The chitin/chitosan used in soft capsules is grain crushed in a hammermill No. 83 mesh. High density chitin/chitosan is mixed with oil because the soft capsules have a limited capacity.

[0004]

However, granular chitin/chitosan has a small bulk weight of 0.2 and there are limitation to mixing it in high densities with oil. Also, some granular chitin/chitosan is fibrous and it forms into a threadball-shaped, rough construction as it passes through processing which can obstruct the

filling process for soft capsules. Therefore, the purpose of this invention is to propose a method to produce chitin and chitosan with high bulk densities which do not form a threadball-shaped, rough construction.

[0005]

[Means to Resolve the Problem]

The invention described below was realized for the purpose described above, namely, as a processing method to produce chitin/chitosan grains with a bulk weight of less than 0.3 through a process of at least one kind of external force (pressure, impacting, cutting, or friction) to produce chitin/chitosan grains with a bulk weight of over 0.3.

[0006]

[Actual Formation of the Invention]

Following is a detailed description of how the invention is actually formed. This invention uses chitin and or chitosan which can easily be procured through commercial channels and for which there are no special restrictions. The chitin/chitosan is usually crushed in a hammermill to a diameter of 500  $\mu\text{m}$  or less. However, the crushed grains have a low bulk weight of 0.2. In this invention, another process from one of the external forces listed below is added to chitin/chitosan grains with bulk weights of less than 0.3 to bring about bulk weights above 0.3

[0007]

Grains are crushed beforehand by a hammermill to a diameter of 500  $\mu\text{m}$ , or have already been crushed and need to have bulk weights of less than 0.3 so they are processed by an external force of either pressure, impacting, cutting, or friction. There need to be processing means for the process to eventually continue depending on the time needed for these external force operations. These processing means may be, for example, a /.../, colloid mill or other milling device, a ball mill, vibrating ball mill, /Atoriter/, roll, medium mixer or other mixer, single or double axle wringers, kneaders and other kneading devices. Processing is completed with the use of fast and efficient crushers like hammermills and jetmills. Bulk weight can not be increased just by using impact-type crushers using high velocity rotation or jet crushers using high velocity steam flows. There are no processing time restrictions but since there is some differences in the bulk weight of chitin/chitosan and the processing means, processing needs to continue until a bulk weight of 0.3 or higher is attained. For example, if an extraction device is used then processing takes at least 3 minutes.

[0008]

When chitin and/or chitosan grains with a bulk weight of 0.3 or under are processed by the means described above, then these grains can be processed as is or can be processed together with water and/or a water-soluble, organic solvent.

(3)

In the latter case processing can occur as the water and solvent dry or can be dried after processing is finished. Enough water and/or water-soluble, organic solvent should be used to soak the chitin and/or chitosan and preferably it will be 300% of the weight of the chitin and/or chitosan. If it exceeds this amount then it will complicate drying during or after the process and will not produce favorable conditions for the formation of a threadball-shaped, rough construction. The water-soluble, organic solvents can be, but are not limited to: methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, ethylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, glycerine, dimethylformamide, or acetone.

[0009]

[Embodiments]

Following is a detailed explanation of embodiments and comparative examples used for this invention. Entries in the text of the embodiment, in the sections [of the tables] or as percentages are not limited to these amounts. Furthermore, as for the bulk weight, the chitosan is poured steadily, at an angle, into a 100 ml graduated cylinder, the capacity and weight of the filling is measured, and the chitosan filling is weighed in grams and the filling capacity is measured in ml.

[0010]

Embodiment 1

A magnetic ball measuring 25 millimeters in diameter is placed in a 1 liter, magnetic ball miller with a 10 centimeter diameter and then 50 grams of crushed chitosan (with a bulk weight of 0.2) is supplied through a 83 mesh and processed at room temperature for 5 hours. The resulting 49 grams of processed chitosan then has a bulk weight of 0.3. When chitosan grains prior to processing are sieved they form a threadball-shaped, rough construction and have 60 /meshon/ (impassable) grains. On the other hand chitosan grains after processing have an increase of between 60 ~ 83 mesh and there is no threadball-shaped, rough construction present. Table 1 shows these results.

[0011]

Table 1

Mesh	Pre-Processing		Post-Processing	
	Weight %	threadball-shaped, rough construction	Weight %	threadball-shaped, rough construction
> 60	0.5	Yes	0	No
60 ~ 83	0.7	Yes	17.0	No
83 ~ 100	15.4	Partial	13.8	No
100 ~ 150	39.3	No	20.6	No
< 150	44.1	No	47.9	No

[0012]

Embodiment 2

50 grams of 83 mesh crushed chitosan (with a bulk weight of 0.16) is placed in a 1 liter capacity kneader and supplied with 30 grams of water and 30 grams of ethyl alcohol, mixed and dried for 5 hours as the pressure is reduced to 70 degrees C. 49 grams of processed chitosan is recovered. It has a bulk weight of 0.36. Table 2 shows the results.

[0013]

Table 2

Mesh	Pre-Processing		Post-Processing	
	Weight %	threadball-shaped, rough construction	Weight %	threadball-shaped, rough construction
> 60	2.0	Yes	0	No
60 ~ 83	3.0	Yes	8.0	No
83 ~ 100	16.8	Partial	9.2	No
100 ~ 150	25.4	No	27.5	No
< 150	52.8	No	54.5	No

[0014]

#### Embodiment 3

200 kilograms of 42 mesh crushed chitosan (with a bulk weight of 0.18) is placed in a double axle, screw-type pressure crushing machine and mixed for 7 hours. The processed chitosan has a bulk weight of 0.31. Table 3 shows the results.

[0015]

#### Table 3

(4)

Mesh	Pre-Processing		Post-Processing	
	Weight %	threadball-shaped, rough construction	Weight %	threadball-shaped, rough construction
> 60	0.4	Yes	1.5	No
42 ~ 60	11.0	Partial	8.0	No
60 ~ 83	36.9	Partial	31.5	No
83 ~ 100	24.2	No	26.7	No
100 ~ 150	18.0	No	20.1	No
< 150	9.5	No	12.2	No

[0016]

## Embodiment 4

In place of chitosan, chitin crushed in an 83 mesh (with a bulk weight of 0.22) is processed in the same way as described in Embodiment 1 to derive 49 grams of processed chitin with a bulk weight of 0.32. Table 4 shows the results.

[0017]

Table 4

Mesh	Pre-Processing		Post-Processing	
	Weight %	threadball-shaped, rough construction	Weight %	threadball-shaped, rough construction
> 60	0.4	Yes	0	No
60 ~ 83	0.5	Yes	6.2	No
83 ~ 100	12.2	Partial	10.5	No
100 ~ 150	45.5	No	25.1	No
< 150	41.4	No	58.2	No

[0018]

## Embodiment 5

In place of chitosan, chitin crushed in an 83 mesh (with a bulk weight of 0.22) is processed in the same way as described in Embodiment 1 to derive 49 grams of processed chitin with a bulk weight of 0.32. Table 4 shows the results.

[0019]  
Table 5

Mesh	Pre-Processing		Post-Processing	
	Weight %	threadball-shaped, rough construction	Weight %	threadball-shaped, rough construction
> 60	0.0	Yes	0	No
60 ~ 83	0.0	Yes	00.0	No
83 ~ 100	00.0	Partial	00.0	No
100 ~ 150	00.0	No	00.0	No
< 150	00.0	No	00.0	No

[0020]

The following describes the relationship between the mesh and grain diameters in Tables 1 ~ 5 above.

<u>Mesh</u>	<u>μm</u>
> 42	> 355
42 ~ 60	355 ~ 250
60 ~ 83	250 ~ 180
83 ~ 100	180 ~ 149
100 ~ 150	149 ~ 105
<150	< 105

[0021]

[Efficacy of the Invention]

Based on the above, this invention can produce chitin and/or chitosan grains with a bulk weight of less than 0.3 through a process of at least one kind of external force (pressure, impacting, cutting, or friction) and which do not exhibit formation of a threadball-shaped, rough construction.



(5)

Continued from front page

(72) Inventor:

Shojiro Horiguchi  
Dainichi Seikau Color & Chemicals Manufacturing  
7-6 Nihonbashi Bakuraku-cho  
Chuo-ku, Tokyo

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-143205

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 B 37/08

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 8 B 37/08

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-327890

(22) 出願日

平成7年(1995)11月24日

(71) 出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(72) 発明者 土田 真也

東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大

日精化工業株式会社内

(72) 発明者 伊勢 浩志

東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大

日精化工業株式会社内

(72) 発明者 山南 隆徳

東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大

日精化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キチン及び／又はキトサン粒子の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 かさ比重が大きく、且つ糸球状の粗大構造のないキチン・キトサン粒子提供すること。

【解決手段】 かさ比重が0.3未満のキチン及び／又はキトサン粒子に、圧縮、衝撃、剪断および摩擦から選ばれる少なくとも1種の外力を加えて処理し、上記粒子のかさ比重を0.3以上とすることを特徴とするキチン及び／又はキトサン粒子の処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 かさ比重が0.3未満のキチン及び／又はキトサン粒子に、圧縮、衝撃、剪断および摩擦から選ばれる少なくとも1種の外力を加えて処理し、上記粒子のかさ比重を0.3以上とすることを特徴とするキチン及び／又はキトサン粒子の処理方法。

【請求項2】 処理が、継続する前記外力の作用による処理である請求項1に記載のキチン及び／又はキトサン粒子の処理方法。

【請求項3】 処理が、摩砕機、分散機、混練機、混合機及び衝撃式粉碎機及びジェット式粉碎機以外の粉碎機から選ばれる1種による処理である請求項1又は2に記載のキチン及び／又はキトサン粒子の処理方法。

【請求項4】 前記粒子を水及び／又は水溶性有機溶剤と共に処理する請求項1～3のいずれか1項に記載のキチン及び／又はキトサン粒子の処理方法。

【請求項5】 水及び／又は水溶性有機溶剤がキチン及び／又はキトサン粒子量の300重量%以下である請求項4に記載のキチン及び／又はキトサン粒子の処理方法。

【請求項6】 キチン及び／又はキトサン粒子の平均粒子径が500 $\mu$ m以下である請求項1～5のいずれか1項に記載のキチン及び／又はキトサン粒子の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はキチン及び／又はキトサン粒子の処理方法に関する。さらに詳しくは、本発明はかさ(嵩)比重が大きく、且つ糸毬状の粗大構造を生じないキチン・キトサン粒子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】キトサンの原料であるキチンはカニやエビの甲殻中に含まれる天然高分子物であり、多量に入手できる。キチンは生体適合性がよく、手術用の縫合糸、人工皮膚、食品用材料等としても用いられている。又、その誘導体であるキトサンは得異な性質、例えば、塩基性、保湿性、生理活性等を有することから水処理技術の凝集剤、化粧品原料、医療用材料、食品用材料等の各分野で注目されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】食品用材料の分野においては、キチン及び／又はキトサン(以下、キチン・キトサンと称する。)は、これを油に分散させたものをソフトカプセルに充填した健康食品として使用されている。ソフトカプセル充填用のキチン・キトサンは、ハンマーミル等で83メッシュ程度に粉碎された粉末のものが使用されている。限られた容量のソフトカプセルにキチン・キトサンを充填させるためには、キチン・キトサンを高濃度に油に分散させる必要がある。

【0004】しかしながら、この粉末キチン・キトサンはかさ(嵩)比重が0.2程度と小さく、高濃度に油に

分散させるには限界がある。また、この粉末キチン・キトサンは、一部繊維状であり、各種工程を経る間からまりあって糸毬状の粗大構造を形成し、これがソフトカプセル充填工程において障害となっている。従って、本発明の目的はかさ比重が大きく、且つ糸毬状の粗大構造のないキチン・キトサン粒子を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明はかさ比重が0.3未満のキチン・キトサン粒子に、圧縮、衝撃、剪断及び摩擦から選択される少なくとも1種の外力を加えて処理し、上記粒子のかさ比重を0.3以上とすることを特徴とするキチン・キトサン粒子の処理方法である。

## 【0006】

【発明の実施形態】次に発明の実施形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明で使用するキチン・キトサンは、市場で容易に入手可能であり、特に限定されない。キチン・キトサンは、通常、ハンマーミル等で粒子径が500 $\mu$ m以下に粉碎されて使用されている。しかしながら、粉碎された粒子は、かさ比重は0.2程度と低いものである。本発明においては、かさ比重が0.3未満のキチン・キトサン粒子に以下の外力を加える処理を行うことによって、かさ比重を0.3以上とするものである。

【0007】ハンマーミル等で予め粒子径を500 $\mu$ m以下に粉碎し、又は既に粉碎されている、かさ比重が0.3未満のキチン・キトサン粒子のかさ比重を0.3以上にするためには、該粒子に圧縮、衝撃、剪断及び摩擦から選択される少なくとも1種の外力を加える処理を行うことが必要である。このような外力を加える処理には、上記の外力の作用をある時間継続させることによって処理が徐々に進行する処理手段を用いることが必要である。このような処理手段としては、例えば、石臼、コロイドミル等の摩砕機、ボールミル、振動ボールミル、アトライタ、ロール、媒体攪拌ミル等の分散機、一軸および二軸押出機、ニーダー等の混練機、ヘンシェルミキサー等の混合機又は粉碎機が挙げられる。粉碎機としてハンマーミル、ジェットミル等の瞬時乃至急激に処理が完了する、高速回転運動を利用する衝撃式粉碎機や高速気流を用いるジェット粉碎機等を用いても、かさ比重を上げる効果は得られない。処理時間は、特に制限されないが、キチン・キトサン粒子のかさ比重や処理手段によって相違するので、かさ比重が0.3以上となるまで処理を継続することが必要である。例えば、押出機による処理では少なくとも3分は必要である。

【0008】かさ比重が0.3未満のキチン・キトサン粒子を上記の処理手段で処理する場合には、該粒子をそのまま処理しても、又該粒子を水及び／又は水溶性有機溶剤と共に処理してもよい。後者の場合には、水等を乾燥しながら処理してもよいし、処理後に乾燥してもよ

10

20

30

40

50

い。水及び／又は水溶性有機溶剤の使用量は、該キチン・キトサン粒子を膨潤させるに充分な量であればよく、好ましくは該キチン・キトサン粒子の量に対して300重量%以下である。この量を超えると処理しながらの乾燥または処理後の乾燥が困難となる上、糸毬状の粗大構造が発生し好ましくない。水溶性有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン等が挙げられるが、特に限定されない。

## 【0009】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。又、かさ比重は、10\*

\* 0mlのメスシリンダーを傾斜させてキトサンを静かに充填し、充填容量と充填重量を測定し、充填キトサン重量(g)を充填容量(ml)で除して求めた。

## 【0010】実施例1

直径10cm、1リットルの磁製ボールミルに、直径25mmの磁製ボールを所定量入れ、さらに83メッシュに粉碎されたキトサン(かさ比重0.2)50gを仕込み、室温で5時間処理した。49gの処理キトサンが得られ、かさ比重を測定すると0.3であった。又、篩分を行うと、処理前のキトサン粒子は、糸毬状の粗大構造物が形成されており、60メッシュオン(不通過)粒子が存在した。一方、処理後のキトサン粒子は60~83メッシュの粒子が増加するが、糸毬状の粗大構造物は全く存在しなかった。結果を表1に示す。

## 【0011】

【表1】

メッシュ	処 理 前		処 理 後	
	重量%	糸毬状粗大構造物	重量%	糸毬状粗大構造物
> 60	0.5	有り	0	無し
60~ 83	0.7	有り	17.0	無し
83~100	15.4	一部形成	13.8	無し
100~150	39.3	無し	20.6	無し
< 150	44.1	無し	47.9	無し

## 【0012】実施例2

1リットル容量のニーダーに、83メッシュに粉碎されたキトサン(かさ比重0.16)50g、水30g及びエチルアルコール30gを仕込み、減圧下70℃で5時間混練しながら乾燥した。処理キトサン49gが回収さ※30

れた。かさ比重を測定すると0.36であった。篩分の結果を表2に示す。

## 【0013】

【表2】

メッシュ	処 理 前		処 理 後	
	重量%	糸毬状粗大構造物	重量%	糸毬状粗大構造物
> 60	2.0	有り	0	無し
60~ 83	3.0	有り	8.8	無し
83~100	16.8	一部形成	9.2	無し
100~150	25.4	無し	27.5	無し
< 150	52.8	無し	54.5	無し

## 【0014】実施例3

二軸スクリー式圧縮粉碎機を用いて、42メッシュに粉碎されたキトサン(かさ比重0.18)を200Kg/hで連続処理した。処理キトサン粒子のかさ比重を★

40★測定すると0.31であった。篩分の結果を表3に示す。

## 【0015】

【表3】

メッシュ	処 理 前		処 理 後	
	重量%	糸毬状粗大構造物	重量%	糸毬状粗大構造物
>42	0.4	有り	1.5	無し
42~ 60	11.0	一部形成	8.0	無し
60~ 83	36.9	一部形成	31.5	無し
83~100	24.2	無し	26.7	無し
100~150	18.0	無し	20.1	無し
< 150	9.5	無し	12.2	無し

## 【0016】実施例4

キトサンに代えて83メッシュに粉碎されたキチン（かさ比重0.22）を使用する以外は実施例1と同様に処理を行ったところ、49gの処理キチンが得られた。かさ

\*かさ比重を測定すると0.32であった。篩分の結果を表4に示す。

【0017】

【表4】

メッシュ	処 理 前		処 理 後	
	重量%	糸毬状粗大構造物	重量%	糸毬状粗大構造物
> 60	0.4	有り	0	無し
60~ 83	0.5	有り	6.2	無し
83~100	12.2	一部形成	10.5	無し
100~150	45.5	無し	25.1	無し
< 150	41.4	無し	58.2	無し

## 【0018】実施例5

キトサンに代えて83メッシュに粉碎されたキチン（かさ比重0.22）を使用する以外は実施例2と同様に処理を行ったところ、49gの処理キチンが得られた。かさ

※比重を測定すると0.34であった。篩分の結果を表5に示す。

【0019】

【表5】

メッシュ	処 理 前		処 理 後	
	重量%	糸毬状粗大構造物	重量%	糸毬状粗大構造物
> 60	0.4	有り	0	無し
60~ 83	0.5	有り	3.1	無し
83~100	10.2	一部形成	8.7	無し
100~150	42.1	無し	43.1	無し
< 150	46.8	無し	45.1	無し

【0020】尚、表1~5におけるメッシュと粒径との関係は下記の通りである。

メッシュ	$\mu m$
>42	>355
42~ 60	355~250
60~ 83	250~180
83~100	180~149
100~150	149~105

★&lt;150

&lt;105

【0021】

【発明の効果】以上の如き本発明によれば、かさ比重が0.3未満のキチン・キトサン粒子に、圧縮、衝撃、せん断及び摩擦から選ばれる少なくとも1種の外力を加えることによって、かさ比重が0.3以上で、糸毬状の粗大構造のないキチン・キトサン粒子を得ることができ

★

フロントページの続き

(72)発明者 堀口 正二郎

東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大  
日精化工業株式会社内